

DIE VERWENDUNG VON FURFUROL. XVII*

Metallschmelze als Katalysator heterogener organischer Prozesse in der Dampfphase

Von

L. MÉSZÁROS

Institut für angewandte Chemie der Attila József Universität Szeged, Ungarn

(Eingegangen am 24. Juni 1971)

Wir haben zur oxydativen Dekarboxylierung von Furfurol Bleischmelze verwendet, die mit Luft durchperlt wurde. Eine wässrige, thermische Zersetzung an luftdurchperlter Metallschmelze bei 730°C konnte erfolgreich durchgeführt werden, ebenso auch das Kracken von Rizinusölderivaten. Die katalytische Wirkung ist je nach der verwendeten Metallschmelze verschieden.

Der Metallschmelze-Reaktor ist frei von Wärmegradienten; ein jedes Bläschen bildet ein besonderes Reaktorelement. Die Ausmaßvergrößerung ist durch lineare Berechnung erreichbar.

G. M. SCHWAB schlug in seiner in Verbindung mit den „DECHEMA“-Monographien erschienenen zusammenfassenden Arbeit „Katalyse an flüssigen Metallen“ [1] vor, Metallschmelze als Katalysator für in der Gasphase ablaufende heterogene organische Prozesse zu versuchen.

Wir haben Untersuchungen in dieser Richtung unternommen und mit Hinsicht auf unsere Furfurolverwertungsserie die folgende kurze Zusammenfassung aufgestellt.

Ein Bestandteil unserer für Exportzwecke entwickelten „Kompletten katalytischen Laboratorien I und II“ [2, 3] ist der Metallschmelzbett-Reaktor [4, 5], den wir erfolgreich zur heterogenen, katalytischen oxydativen Dekarboxylierung von Furfurol in der Dampfphase [6] verwendeten. Die überhitzten Dämpfe von Luft-Furfurol und Wasser haben wir bei 300–500°C die Bleimetallschmelze unseres Reaktors durchperlen lassen und so Furan erhalten. Ein jedes Bläschen bedeutete ein Reaktorelement, dessen „Wand“ als Pb/PbO-Redoxsystem, als oxydierender Katalysator wirkte und gleichzeitig auch die Rolle des Wärmeustausches versah [7]. Dieser Reaktor hatte einen Katalysatorraum von 10 l; in Anbetracht seiner siphonartigen Struktur wurde die Flüssigkeit durch die aufsteigenden Blasen in Zirkulation gehalten. So herrschte im Reaktor hochgradige thermische Trägheit bei guter Wärmeleitung; die mittels Strömung homogenisierte Metallschmelze funktionierte ohne Wärmegradienten.

* XVI. Mitteilung s. Acta Phys. et Chem. Szeged 17, 191 (1971).

Wiederholung des Versuches mit 10 ml Bismuthschmelze lieferte ein ähnlich gutes Ergebnis.

Durch Variieren der Metallkomponenten und der Temperatur der Schmelze sowie der angewandten chemischen Reaktionen lassen sich in der Einrichtung vielerlei, chemisch nutzbare Versuche durchführen. Natürlich besitzt ein jedes Metall charakteristische katalytische Eigenschaften und ist so zur Abwicklung unterschiedlicher Reaktionen verwendbar. Gibt man die Katalysatoren auf unter die Metallschmelze gesenkte Träger, so bieten sich weitere Möglichkeiten der Anwendung.

Es wurde auch die petrolchemische Wirkung des Metallachmelzbett-Reaktors mit Blei als Katalysator untersucht [8—10]. Nach der wässrig-thermischen Zersetzung von Petroleum wurde bei 730°C im Bleischmelze-Reaktor ein wasserstoffreiches Gasprodukt von 12500 cal/m³ erhalten. Derartige Gaserzeugnisse können zur Anreicherung von Leuchtgas Verwendung finden oder zur Deckung des Wasserstoffbedarfs von Brennstoffelementen, bzw. nach Trennung zur Nutzbarmachung der einzelnen Komponenten benutzt werden [11].

Auf analoge Weise gelang auch das Kracken von Rizinusölderivaten [12—13]. Im Laufe unserer Arbeiten zur Ausmaßvergrößerung hat sich der Metallschmelze-Reaktor als ein nützliches Modell erwiesen, weil infolge seiner großen Wärmeträgheit und des Fehlens eines Temperaturgefälles sein Querschnitt mittels linearer Berechnung vergrößert werden kann. Es besteht die Möglichkeit, die in Vorversuchen als wertvoll befundenen chemischen Reaktionen für großbetriebliche Zwecke anzuwenden.

In Kenntnis der katalytischen Eigenschaften der einzelnen Metalle sind natürlich industriell verwertbare Resultate nicht nur bei der Anwendung für Oxydationszwecke zu erwarten. Es dürften sich Aspekte auch zur petrolchemischen Verwertung bzw. zur Einfügung als Grundforschungsthema in das ungarische Polyolefin-Programm eröffnen.

Literatur

- [1] Schwab, G. M.: Katalyse an flüssigen Metallen. Dechema Monographien **38**, 205 (1960).
- [2] Mészáros, L.: Complete catalytic laboratories. Vol. 1. Part 1. Process and equipment for the production of furan from furfural by vapour-phase heterogeneous catalytic method. Part 2. Maschinenbuch. Szeged — Budapest, 1963 (1965), A. József University — METRIMPEX—LABOR. 299 p. (305) p. Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, Suppl. 1.
- [3] Mészáros, L.: Einwirkung der spezifischen Oberflächenvergrößerung auf kontinuierliche chemische Umwandlungen. Komplette katalytische Laboratorien, II. Acta Phys. et Chem. Szeged **16**, Suppl. 1. (1970).
- [4] Mészáros, L.: Verfahren zur Durchführung heterogener katalytischer Prozesse in der Dampfphase unter beinahe isothermen Umständen. Vortrag. XVIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry. München, 30. Aug. — 6. Sept. 1969. Abstracts **2**, 77 (1959).
- [5] Mészáros, L.: Verfahren und Apparate zur Durchführung heterogener katalytischer Reaktionen in der Dampfphase unter isothermen Umständen. Hung. Pat. 146.818 (28. Dez. 1958).
- [6] Mészáros, L., G. Schöbel: Brit. Chem. Eng. **16**, 53 (1971).
- [7] Mészáros, L.: Magy. Kém. Foly. **66**, 369 (1960).
- [8] Schöbel, Gy., S. A. Gilde, L. Mészáros, T. Széll, I. Galambos: Acta Phys. et Chem. Szeged **13**, 125 (1967).
- [9] Gáll, J., Gy. Gyöngyösi: Wärmespaltung von Paraffinen mit Hilfe von Bleischmelzen-Reaktor. Diplomarbeit. Szeged, 1965.

- [10] Schöbel, Gy., L. Mészáros, T. Széll: Eine Einrichtung zur kontinuierlichen thermisch-hydrolytischen Zerlegung von Kohlenwasserstoffen und Versuche mit Hilfe von Metallschmelze Reaktoren. Vortrag. Internationales Symposium für Brennstoffelemente. Dresden, 29. März — 1. April 1967.
- [11] Mészáros, L.: Verfahren zur Herstellung von Grundstoffen zur Elektrodenbereitung für Brennstoffelemente. Vortrag. III. Internationale Tagung für das Studium der Brennstoffzellenbatterien. Bruxelles, 16—20. Juni 1969
- [12] Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged 16, 59 (1970).
- [13] Mészáros, L., S. A. Gilde: Acta Phys. et Chem. Szeged 15, 163 (1969).

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СПЛАВ КАК КАТАЛИЗАТОР ГЕТЕРОГЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Л. Месарош

Окислительное декарбоксилирование фурфурола было нами осуществлено с помощью совместного барботирования фурфурола и смеси паров воды и воздуха через сплав свинца. Крекинг проводился успешно при температуре 730°C. Производные клещевинного масла подвергались крекингу тем самым методом. Каталитический эффект изменяется в зависимости от сорта металлического сплава. Реактор, работающий с металлическим сплавом свободен от теплового градиента и каждый пузырёк является отдельным элементом реактора. Реактор может быть увеличен линейным вычислением.